

KİMYA

УДК 541.123.3;546.55'86'15

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Ag-AgI-Tl-Tl

Л.Ф.МАШАДИЕВА, М.Б.БАБАНЛЫ
Бакинский Государственный Университет
leylafm@rambler.ru

В работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе Ag-Tl-I в области составов Ag-AgI-Tl-Tl (А) методами ДТА и РФА. Построены Т-х диаграмма подсистемы Ag-AgI, внутренние сечения Ag-AgTl₂ и AgI-Tl и проекция поверхности ликвидуса системы (А). Показано, что система характеризуется практически полным раслаиванием в жидком состоянии. Ликвидус состоит из шести полей, отвечающих первичной кристаллизации Ag, Tl, AgI, Tl, AgTl₂ и AgTl₂I₃. Поверхности ликвидуса пяти последних фаз, а также нон- и моновариантные равновесия с их участием вырождены у боковых систем AgI-Tl и Tl-Tl.

Ключевые слова: полупроводник, тройные иодиды серебра, иодид таллия, фазовая диаграмма, квазибинарный разрез.

Сложные серебросодержащие иодиды (Ag₄RbI₅, Ag₃SI, Ag₂HgI₄, (C₅H₅NH)Ag₅I₆ и др.) являются суперионными проводниками, обладающими высокой проводимостью по катиону Ag⁺. Указанные соединения применяются или считаются перспективными для применения в качестве ионселективных электродов, твердых электролитов в твердотельных источниках электрической энергии, сенсорах, дисплеях и т.д. [1-4].

Поиск новых многокомпонентных иодидов серебра и нестехиометрических фаз на их основе и разработка методов их направленного синтеза требует детального исследования фазовых равновесий в соответствующих системах.

Система Ag-Tl-I исследована только по квазибинарному разрезу AgI-Tl [1, 5-7]. По данным [5] в этой системе образуются два тройных соединения- AgTl₂I₃ и AgTl₂, плавящиеся конгруэнтно при 600К и с разложением по перитектической реакции при 513К, соответственно. В системе кристаллизуются две эвтектики, имеющие координаты 70 мол% Tl; 590К и 27мол% Tl; 475К. Второй вариант Т-х диаграммы системы AgI-Tl построен авторами [6] с учетом данных работы [7]. На этой диаграм-

ме помимо вышеуказанных тройных соединений, нашли отражение также две новые промежуточные фазы, устойчивые в интервалах температур: 588-598К (λ -фаза) и 478-633К (η -фаза). Кроме того, по данным [6] соединение AgTl_2 образуется по перитектоидной реакции при 498К (по [7] при 500К), а температура конгруэнтного плавления AgTl_2I_3 равна 604К. Данные работ [5-7] существенно отличаются также по координатам эвтектических точек.

Соединение AgTl_2I_3 имеет тригональную структуру (Пр.гр. R-3H; $a=10,443$; $c=19,935$ Å; $\gamma=120^\circ$) [8], а AgTl_2 – тетрагональную (Пр.гр. I4/mcm; $a=8,34$; $c=7,66$ [9]).

В системе обнаружено также соединение состава AgTl_3I_5 , кристаллизующееся в гексогональной решетке с параметрами: $a=10,480$; $c=13,415$ Å; $z=4$; Пр.гр. P-62c [10].

В [11] нами методами ДТА и РФА изучены фазовые равновесия в системе Ag-Tl-I по некоторым политермическим разрезам. Уточнена T-x-диаграмма квазибинарной системы AgI – TlI. Показано, что в ней образуются тройные соединения AgTl_2I_3 и AgTl_2 , плавящиеся при 603К конгруэнтно и при 510К инконгруэнтно по перитектической реакции, соответственно. Установлено, что практически квазибинарными являются также разрезы Ag-TlI и Ag-AgTl₂I₃, образующие фазовые диаграммы монотектического типа с вырожденной эвтектикой вблизи легкоплавкого компонента. Указанные квазибинарные сечения триангулируют систему Ag-Tl-I на четыре подчиненных треугольника.

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в подсистеме Ag - AgI – TlI – Tl.

Исходные соединения AgI и TlI изучены подробно. AgI плавится конгруэнтно при 828К и претерпевает полиморфные превращения при 408 и 420К [1,12]. Диаграмма состояния системы Ag-I не построена.

В системе Tl-I образуются три соединения – TlI, Tl₃I₄ и Tl₃I. Первое плавится конгруэнтно при 715К и претерпевает полиморфное превращение при 452К, а два последующих – инконгруэнтно по перитектической реакции при 533 и 403К. Подсистема Tl-TlI характеризуется наличием широкой области расслаивания и вырожденной эвтектики [12,13].

Система Ag-Tl имеет фазовую диаграмму эвтектического типа. Эвтектика имеет состав 98,6 ат% Tl и кристаллизуется при 564К. На основе Ag образуются до 13,8 ат% Tl (850К) ретроградные твердые растворы [12].

Эксперименты и их результаты

Для проведения экспериментов были синтезированы соединения AgI и TlI прямым взаимодействием элементарных компонентов высокой степени чистоты (дважды рафинированное серебро, таллий – ТЛ-000,

трижды сублимированный йод) в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах. Ампулы из прозрачного кварца длиной ~ 20 см и внутренним диаметром 1,6-1,8см, содержащие 20-30г реакционной смеси нагревали в наклонной трубчатой печи до температуры несколько выше точки плавления синтезируемых соединений. Часть ампулы (~ 8 см) находилась вне печи и охлаждалась водой для контроля давления пара йода и предотвращения взрыва ампулы. Для ускорения взаимодействия ампулу вращали вокруг продольной оси и подвергали вибрации. После взаимодействия основной массы йода ампулы полностью ввели в печь и выдерживали при 850К (AgI) и 750К (TlI) в течение 1 часа, а затем медленно охлаждали.

После идентификации полученных AgI и TlI сплавлением их и элементарных Ag и Tl в различных соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах синтезировали сплавы системы Ag–AgI–TlI–Tl.

Для приведения сплавов в состояние, близкое к равновесному, их отжигали при 600К в течение 500 ч.

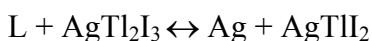
Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-74, хромель-алюмелевые термодпары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker).

Анализ совокупности экспериментальных данных с учетом результатов [1,12,13] по граничным бинарным системам Ag–Tl и Tl–I, а также по квазибинарным разрезам AgI–TlI, Ag–AgTl₂I₃ и Ag–TlI [8], позволил построить политермические разрезы Ag–AgTlI₂ и AgI – TlI фазовой диаграммы, а также проекцию поверхности ликвидуса системы Ag–AgI–TlI–Tl. Учитывая отсутствие данных по системе Ag–AgI, мы построили также её T–x диаграмму.

Система 2Ag–AgI (рис.1) характеризуется практически полным расслаиванием в жидком состоянии и отсутствием химического взаимодействия. Температура монотектического равновесия (1230К) лишь на 3–4° ниже точки плавления серебра, а вырожденной эвтектики (825К) практически совпадает с температурой плавления AgI (827К). Термические эффекты при 420К отвечают полиморфному переходу AgI (рис.1). Второе полиморфное превращение, имеющее очень близкую температуру (408К) отмечено на рис.1 пунктирами.

Разрез 4Ag–AgTlI₂ (рис.2) также характеризуется сильным расслаиванием в жидком состоянии. При температуре монотектики (1210К) область расслаивания простирается от ~ 2 до 95 мол% AgTlI₂. В субсолидусе сплавы состоят из двухфазной смеси Ag+AgTlI₂, однако, разрез, в целом, неквазибинарен в силу инконгруэнтного характера плавления AgTlI₂.

Горизонталь при 570К отвечает вторичной кристаллизации тройного соединения AgTl₂I₃, а при 510К вырожденному перитектическому равновесию



Совпадение температуры этой реакции с точкой инконгруэнтного плавления чистого $AgTl_2$ указывает на её вырождение.

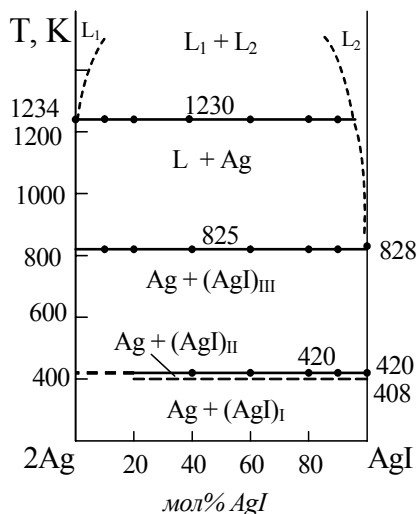


Рис.1. Фазовая диаграмма системы Ag-AgI

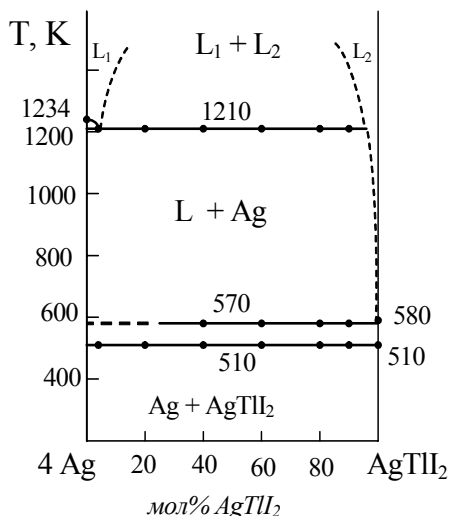


Рис.2. Политермический разрез Ag-AgTl₂ фазовой диаграммы системы Ag-Tl-I

Разрез AgI – 2Tl (рис.3). Как показано в [11], стабильной диагональю взаимной системы $AgI+Tl \leftrightarrow Ag+Tl$ является квазибинарный разрез Ag–Tl. Квазибинарным или квазистабильным являются также разрезы Ag - $AgTl_2I_3$ [11] и Ag - $AgTl_2$ (рис.2). Поэтому особый интерес представляет политермический разрез AgI–2Tl, пересекающий указанные сечения и отражающий почти все гетерофазные равновесия в системе Ag-AgI-Tl-Tl. Как видно из рис.3, данный разрез в субсолидусе пересекает все гетерогенные области указанной системы и отражает многие нон- и моновариантные равновесия (табл.).

Ликвидус практически полностью охвачен кривой первичной кристаллизации элементарного серебра, которая в очень широкой области составов (~2-99 ат% Tl) протекает по монотектической реакции $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$ (α -ретроградные твердые растворы на основе Ag в системе Ag-Tl).

На фазовой диаграмме (рис.3) четко выделены кривые вторичной кристаллизации всех бинарных и тройных соединений системы, а также неинвариантные эвтектические (E_1, E_2, E_3, e_4, e_5) и перитектическое (P_2) равновесия (табл.).

Горизонталь при 710K отвечает неинвариантному монотектическому равновесию M, а при 563K вырожденному вблизи элементарного таллия эвтектическому равновесию E_3 (табл.). На рис.3 также нашли отражение термические эффекты, связанные с полиморфными переходами AgI

(420K), ТII (450K) и элементарного таллия (505K).

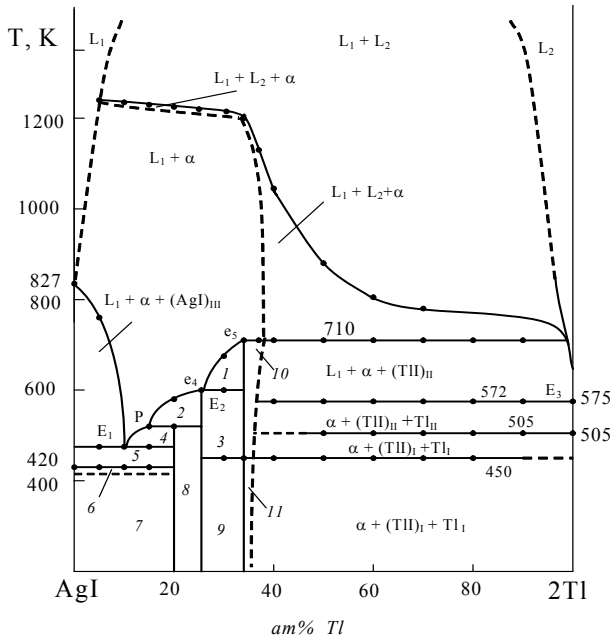


Рис.3. Политермический разрез AgI-2Tl фазовой диаграммы системы Ag-Tl-I. Фазовые области: 1-L+α+(TII)_{II}; 2-L+α+AgTl₂I₃; 3-α+(TII)_{II}+AgTl₂I₃; 4-L+α+AgTl₂I₂; 5-α+(AgI)_{III}+AgTl₂I₂; 6-α+(AgI)_{II}+AgTl₂I₂; 7-α+(AgI)_I+AgTl₂I₂; 8-α+AgTl₂I₂+AgTl₂I₃; 9-α+AgTl₂I₃+(TII); 10-α+(TII)_{II}; 11. α+(TII)_I.

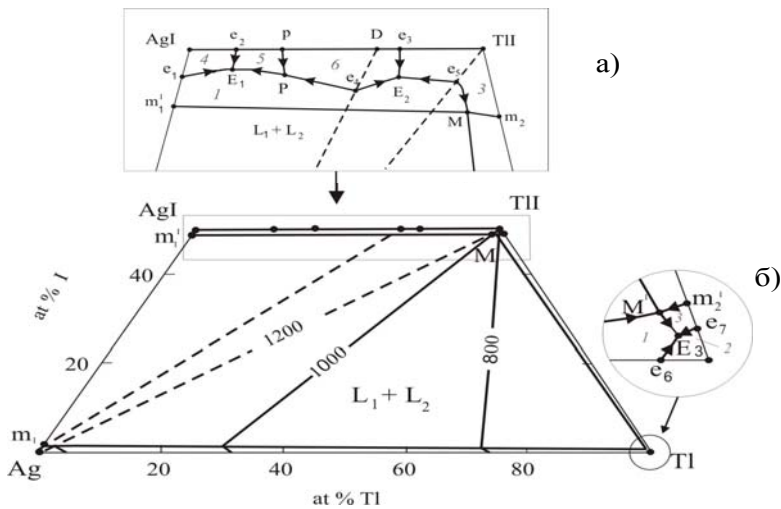


Рис.4. Проекция поверхности ликвидуса системы Ag-AgI-Tl-Tl. В увеличенном виде (масштаб произвольный) представлены схемы фазовых равновесий вдоль разреза AgI-Tl (а) и у элементарного таллия (б). Поля первичной кристаллизации: 1-α; 2-TII; 3-(TII)_{II}; 4-(AgI)_{III}; 5-AgTl₂I₂; 6-AgTl₂I₃.

Нонвариантные равновесия в системе Ag-AgI-TlI-Tl

| Точка на рис.3 и 4 | Равновесие | T, K |
|---|---|------|
| D | $L_D \leftrightarrow AgTl_2I_3$ | 603 |
| e ₁ | $L \leftrightarrow Ag + (AgI)_{III}$ | 825 |
| e ₂ | $L \leftrightarrow (AgI)_{III} + AgTlI_2$ | 475 |
| e ₃ | $L \leftrightarrow AgTl_2I_3 + (TlI)_{II}$ | 595 |
| e ₄ | $L \leftrightarrow Ag + AgTl_2I_3$ | 600 |
| e ₅ | $L \leftrightarrow Ag + (TlI)_{II}$ | 710 |
| e ₆ | $L \leftrightarrow Ag + (Tl)_{II}$ | 564 |
| e ₇ | $L \leftrightarrow (TlI)_{II} + (Tl)_{II}$ | 575 |
| E ₁ | $L \leftrightarrow Ag + (AgI)_{III} + AgTlI_2$ | 474 |
| E ₂ | $L \leftrightarrow Ag + AgTl_2I_3 + (TlI)_{II}$ | 594 |
| E ₃ | $L \leftrightarrow Ag + (Tl)_{II} + (TlI)_{II}$ | 563 |
| p | $L + AgTl_2I_3 \leftrightarrow AgTlI_2$ | 510 |
| P | $L + AgTl_2I_3 \leftrightarrow AgTlI_2 + Ag$ | 510 |
| m ₁ (m ₁ ¹) | $L_1 \leftrightarrow L_2 + Ag$ | 1230 |
| m ₂ (m ₂ ¹) | $L_2 \leftrightarrow L_1 + (TlI)_{II}$ | 715 |
| M(M ¹) | $L_2 \leftrightarrow L_1 + Ag + (TlI)_{II}$ | 708 |

Примечание: индексы у формул соединений и элементарного таллия указывают на их высокотемпературные модификации.

Поверхность ликвидуса системы (A) (рис.4) почти полностью охвачена полем первичной кристаллизации α -твердых растворов на основе серебра, которая, в основном, происходит по монотектической реакции. Поля первичной кристаллизации таллия, иодидов серебра и таллия, а также тройных соединений $AgTlI_2$ и $AgTl_2I_3$ вырождены у боковых систем AgI-TlI и TlI-Tl. Они схематично отражены на рис.4 в увеличенном виде. Типы и координаты этих равновесий приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. т.1. С-Петербург: С-Петерб. ун-т, 2000, 616 с.
2. Solid electrolytes. Ed. P.Hagenmüller, W.Van Goll. Acad. Press. New York, San Fransisko, London: 1978, 543 p.
3. Burbano J.C., Vargasa R.A., Pena-Laara D., Lozano C.A., Correas H. Defect Interaction and Solid Electrolyte Transition in AgI-based Materials // Solid St.Ionics, 2009, v.180, issue 36-39, p.1553-1557.
4. Klimenza B., Gorecki T., Phase Transitions in Ag-based Solid Electrolytes as detected by Thermosonimetry // Thermochem.acta, 2001, v.374, issue 2, p.145-149.
5. Берг Л.Г., Лепешков И.Н. Сингулярная взаимная система $AgNO_3 + TlI \leftrightarrow AgI + TlNO_3$. // Изв.сектора физ.-хим.анализа., ИОНХ АН СССР, 1947, т.15, с.148-151.
6. Brightwell J.W., Miller L.S., Munday A. and Ray B. The silver Iodide-Thallium Iodide Pseudobinary System // Phys.Stat.Sol.(a), 1983, v.79, p.293-300
7. Bradley J.N. and Green P.D. Solids with High Ionic Conductivity in Group I: Halide Systems // Trans.Faraday Soc., 1967, v.63, p.424-430.
8. Hoyer M., Hartl H. Die Kristallstrukturen von Tl_2AgI_3 und $NaAgI_2 \cdot 3H_2O$ // Z. Anorg.und

- Allg.Chemie, 1996, Bd.622, s.308-312.
- Messien P. Etude Cristallographique des Halogenures Double D'argent et de thallium // Bull.Societ.Royal Sciences deLiege, 1969, v.38, p.490-502.
 - Stoeger W., Rabenau A. $Tl_6Ag_2I_{10}$ ein Polyiodid mit Ag_2 -Paaren.Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur. // Z.Naturforschungs, Teil B. Anorg.Chem.,Organ.Chem, 1978, v.33, p.740-744.
 - Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б Квазибинарные разрезы фазовой диаграммы системы Ag-Tl-I // Научные труды АзТУ. Фундаментальные науки, 2011, т. 10 (37), №1, с.37-39.
 - Binary Alloy Phase Diagrams, Ed. T.B. Massalski, second edition. ASM International, Materials park, Ohio, 1990, 3876 p.
 - Cubicciotti D. The Thallium-Iodine Phase Diagram // Journal of the Less-Common Metals, 1971, v.24, p.201-209.
 - База данных термические константы веществ. Электронная версия под. ред. В.С.Юнгмана, 2006 г., <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv>

Ag-AgI-TII-TI SİSTEMİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI

L.F.MƏŞƏDİYEVA, M.B.BABANLI

XÜLASƏ

DTA və RFA üsulları ilə Ag-Tl-I sisteminin Ag-AgI-TII-Tl (A) qatılıq sahəsinin faza tarazlıqları tədqiq edilmişdir. Ag-AgI sisteminin T-x diaqramı, (A) sisteminin Ag-AgTII₂ və AgI-Tl daxili kəsikləri və likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Göstərilmişdir ki, bu sistem maye halda praktiki olaraq tam təbəqələşmə ilə xarakterizə olunur. Likvidus səthi altı ilkin kristallaşma sahəsindən (Ag, Tl, AgI, TII, AgTII₂ və AgTl₂I₃) ibarətdir. Bunlardan son beşinin likvidus səthi və onların iştiraki ilə yaranan non- və monovariant tarazlıqlar AgI-TII və TII-Tl yan sistemləri yaxınlığında cırlaşmışdır.

Açar sözlər: yarımkəçiricilər, üçlü gümüş yodidləri, tallium yodidi, faza diaqramı, kvazibinar kəsiklər.

PHASE EQUILIBRIA IN THE Ag-AgI-TII-TI SYSTEM

L.F.MASHADIYEVA, M.B.BABANLY

SUMMARY

The paper presents the results of the research of phase equilibria in the Ag-Tl-I system in the Ag-AgI-TII-Tl (A) composition field using DTA and X-ray analysis. T-x diagram of the Ag-AgI subsystem, Ag-AgTII₂ and AgI-Tl internal sections, as well as projection of the liquidus surface of the (A) system are constructed. It is established, that the system is characterized by full immiscibility in the liquid state. The liquidus consists of six areas of primary crystallization of Ag, Tl, AgI, TII, AgTII₂ and AgTl₂I₃. The liquidus surfaces of the five last phases, as well as non- and mono-variant equilibria with their participation are degenerated to AgI-TII and TII-Tl boundary systems.

Key words: semiconductors, ternary silver iodides, thallium iodide, phase diagram, quasibinary sections.

Поступила в редакцию: 30.03.2011 г.

Принято к печати: 27.05.2011 г.